

10 / 516695
PCT/JP03/06176
02 DEC 2004
19.06.03

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

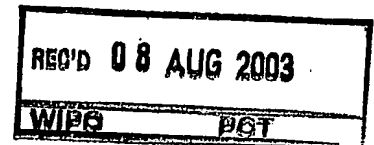
別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application: 2002年 5月24日

出 願 番 号
Application Number: 特願2002-151271
[ST. 10/C]: [JP2002-151271]

出 願 人
Applicant(s): 株式会社日本触媒



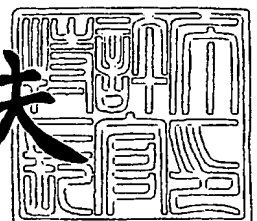
PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

BEST AVAILABLE COPY

2003年 7月25日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



出証番号 出証特2003-3058966

【書類名】 特許願

【整理番号】 K8739

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C08G 59/62

【発明の名称】 難燃性樹脂組成物、並びに、その製造方法及びそれを含有してなる成形体

【請求項の数】 6

【発明者】

 【住所又は居所】 大阪府吹田市西御旅町 5 番 8 号 株式会社日本触媒内

 【氏名】 杉岡 卓央

【特許出願人】

 【識別番号】 000004628

 【氏名又は名称】 株式会社日本触媒

【代理人】

 【識別番号】 100086586

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 安富 康男

【選任した代理人】

 【識別番号】 100112025

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 玉井 敬憲

【手数料の表示】

 【予納台帳番号】 033891

 【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

 【物件名】 明細書 1

 【物件名】 図面 1

 【物件名】 要約書 1

 【包括委任状番号】 0004002

【プルーフの要否】

要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 難燃性樹脂組成物、並びに、その製造方法及びそれを含有してなる成形体

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 多価フェノール化合物と無機化合物とを含有してなる難燃性樹脂組成物であって、

該多価フェノール化合物は、フェノール性水酸基を少なくとも 1 つ有する芳香族骨格同士が、炭素数が 2 以上の有機骨格を介して結合してなる構造を有するものであり、

該無機化合物は、アルコキシド化合物及び／又はカルボン酸塩化合物の加水分解・縮合物である

ことを特徴とする難燃性樹脂組成物。

【請求項 2】 前記炭素数が 2 以上の有機骨格は、環構造を有することを特徴とする請求項 1 記載の難燃性樹脂組成物。

【請求項 3】 前記アルコキシド化合物は、シリコンアルコキシドを含有してなる

ことを特徴とする請求項 1 又は 2 記載の難燃性樹脂組成物。

【請求項 4】 前記無機化合物は、独立した球状粒子及び／又はその凝集体であり、平均粒子径が 100 μm 以下である

ことを特徴とする請求項 1、2 又は 3 記載の難燃性樹脂組成物。

【請求項 5】 多価フェノール化合物と無機化合物とを含有してなる難燃性樹脂組成物の製造方法であって、

フェノール性水酸基を少なくとも 1 つ有する芳香族骨格同士が、炭素数が 2 以上の有機骨格を介して結合してなる構造を有する多価フェノール化合物を含有してなる溶液中で、アルコキシド化合物及び／又はカルボン酸塩化合物を加水分解する工程を含んでなる

ことを特徴とする難燃性樹脂組成物の製造方法。

【請求項 6】 請求項 1、2、3 又は 4 記載の難燃性樹脂組成物と、グリシジル基を少なくとも 2 個有する化合物とを必須成分とする混合物を硬化させてなる

ことを特徴とする成形体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、難燃性樹脂組成物、難燃性樹脂組成物の製造方法、及び、難燃性樹脂組成物を含む成形体に関する。

【0002】

【従来の技術】

多価フェノールは、熱硬化性を有し、その硬化物が物性や耐熱性に優れることから、成形材料や接着剤、塗料等の製造原料としたり、エポキシ樹脂等の製造原料や硬化剤としたりすることができる樹脂として、工業的に有用なものである。このような用途の中でも、多価フェノールが電気絶縁性に優れるという特性を有することに起因して、成形材料としてはプリント配線基板等の複合材や半導体封止材、接着剤としては電子材料用に好適に用いられている。

【0003】

これら多価フェノールが用いられる用途では、優れた難燃性が要求される場合がある。例えば、多価フェノール樹脂100重量部に対してブロム化エポキシ樹脂等の難燃剤10～50重量部を添加した材料等が用いられている。しかしながら、ハロゲン系化合物の中には燃焼時に有害なハロゲン系ガスを発生するものがあり、廃棄物の焼却処理時、更に熱回収によるサーマルリサイクルを行った際の環境負荷や人体への影響が課題となっている。

【0004】

このため、ハロゲン系化合物を全く用いない難燃化技術として、リン化合物等の難燃剤を用いた材料等も検討されているが、廃棄物からのリン含有漏出成分による土壌や湖沼の富栄養化といった懸念もある上、成形品の機械物性や耐湿性を低下させるものもある。従って、リン化合物とは全く異なる概念の難燃化技術であって、ハロゲンフリーであり、しかも電子材料等の成形材料や接着剤、塗料等に要求される難燃性と、優れた機械及び電気特性の全てを満たすことができるものが切望されている。

【0005】

特開平9-216938号公報には、多価フェノールとしてのフェノール樹脂溶液中でシリコンアルコキシドの加水分解・重縮合を行わせて得られたフェノール樹脂とシリカとの複合体を硬化剤として、エポキシ樹脂と混合し硬化させるフェノール樹脂硬化エポキシ樹脂の製造法が開示されている。しかしながら、硬化剤として用いられているフェノール樹脂とシリカとの複合体が優れた難燃性を発揮させるものではないことから、この製造法において製造されるフェノール樹脂硬化エポキシ樹脂は、上述したブロム化エポキシ樹脂やリン化合物等の難燃剤を用いた材料等に代替できるだけの十分な難燃性を示すものではなく、この点において工夫の余地があった。

【0006】

特開平11-92623号公報には、溶融フェノール樹脂中で、シリコンアルコキシド類の加水分解及び重縮合を行わせるフェノール樹脂とシリカとの複合体の製造方法が開示されている。しかしながら、この複合体も、十分な難燃性を発現させることができないことから、ハロゲンフリーとすることができるとような優れた難燃性を発現する多価フェノール化合物とするための工夫の余地があった。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、上記現状に鑑みてなされたものであり、ハロゲンフリーであるので環境や人体への悪影響を解消することができる上に、物性や耐熱性等の基本性能に優れた多価フェノールに、著しい難燃性を付与させた難燃性樹脂組成物を提供することを目的とする。

【0008】

【課題を解決するための手段】

本発明者等は、多価フェノールのさらなる難燃化について種々検討した結果、特定の骨格を有する多価フェノール化合物と無機化合物とを含有してなる樹脂組成物が有用であることに着目し、多価フェノール化合物が、フェノール性水酸基を少なくとも1つ有する芳香族骨格同士が炭素数が2以上の有機骨格を介して結合してなる構造を有すると、このような構造上の特徴に起因して硬化物の難燃性が

向上し、また、無機化合物がアルコキシド化合物及び／又はカルボン酸塩化合物の加水分解・縮合物であり、特に多価フェノール化合物が存在する溶液中で加水分解及び縮合して得られるものであると、硬化物の難燃性が向上し、これらの相乗効果により、硬化物の難燃性が、従来の難燃剤を添加することなく、電子材料等の成形材料や接着剤、塗料等に要求される難燃性を満たすことができる性能を発揮することが可能となることを見いだし、本発明に到達したものである。

【0009】

すなわち本発明は、多価フェノール化合物と無機化合物とを含有してなる難燃性樹脂組成物であって、上記多価フェノール化合物は、フェノール性水酸基を少なくとも1つ有する芳香族骨格同士が、炭素数が2以上の有機骨格を介して結合してなる構造を有するものであり、上記無機化合物は、アルコキシド化合物及び／又はカルボン酸塩化合物の加水分解・縮合物である難燃性樹脂組成物である。

以下に本発明を詳述する。

【0010】

本発明の難燃性樹脂組成物とは、電子材料等の成形材料や接着剤、塗料等の材料として用いられるものであり、これらに要求されるような難燃性を有する、多価フェノール化合物と無機化合物とを含有してなるものである。

上記多価フェノール化合物は、フェノール性水酸基を少なくとも1つ有する芳香族骨格同士が、炭素数が2以上の有機骨格を介して結合してなる構造を有するものである。

上記多価フェノール化合物において、芳香族骨格とは、フェノール性水酸基を少なくとも1つ有する芳香環である。この芳香族骨格は、フェノール型等の構造を有する部位であり、フェノール型、ハイドロキノン型、ナフトール型、アントラセノール型、ビスフェノール型等が好適である。これらの中でもフェノール型が好ましい。また、これらフェノール型等の構造を有する部位は、アルキル基、アルキレン基、アラルキル基、フェニル基、フェニレン基等によって適宜置換されていてもよい。

【0011】

上記多価フェノール化合物において、有機骨格とは、多価フェノール化合物を構

成する芳香族骨格同士を結合し、炭素原子を必須とする部位を意味するものである。また、炭素数が2以上の有機骨格としては、環構造を有することが好ましい。環構造とは、脂肪族環、芳香族環等といった環を有する構造であり、環としては、シクロペンタン環、シクロヘキサン環、ベンゼン環、ナフタレン環、アントラセン環等が好ましい。更に、有機骨格としては、トリアジン環、フォスファゼン環等の窒素原子を含有する環構造を有することが好ましい。

なお、多価フェノール化合物は、上記以外の芳香族骨格や有機骨格を有していてもよい。

【0012】

上記多価フェノール化合物は、有機骨格として窒素原子を含有する環構造を有する場合には窒素原子含有率が1～50質量%であることが好ましい。1質量%未満であると、電子材料等の成形材料や接着剤、塗料等において難燃性が充分なものとはならないおそれがあり、50質量%を超えると、物性と難燃性が十分に両立されたものとはならないおそれがある。より好ましくは、3～30質量%であり、更に好ましくは、5～20質量%である。なお、窒素原子含有率とは、多価フェノール化合物を100質量%としたときの多価フェノール化合物を構成する窒素原子の質量割合である。

【0013】

本発明における多価フェノール化合物としてはまた、フェノール性水酸基を少なくとも1つ有する芳香族骨格を形成する化合物（以下、芳香族骨格を形成する化合物ともいう）と、炭素数が2以上の有機骨格を形成する化合物（以下、有機骨格を形成する化合物ともいう）とを必須成分とする反応原料によって製造されるものであることが好適である。

【0014】

上記反応原料とは、芳香族骨格を形成する化合物と、有機骨格を形成する化合物とを必須成分とし、必要により用いられる他の化合物を含み、また、反応を行うために必要により用いられる溶剤等を含む混合物を意味する。なお、芳香族骨格を形成する化合物、及び、有機骨格を形成する化合物はそれぞれ1種又は2種以上を用いることができる。

【0015】

上記芳香族骨格を形成する化合物としては、芳香族環に1個又は2個以上のフェノール性水酸基が結合する化合物であればよく、1個又は2個以上の水酸基以外の置換基が結合していてもよい。

上記芳香族骨格を形成する化合物としては、フェノール、*o*-クレゾール、*m*-クレゾール、*p*-クレゾール、*o*-エチルフェノール、*p*-エチルフェノール、混合クレゾール、*p*-*n*-プロピルフェノール、*o*-イソプロピルフェノール、*p*-イソプロピルフェノール、混合イソプロピルフェノール、*o*-*sec*-ブチルフェノール、*m*-*tert*-ブチルフェノール、*p*-*tert*-ブチルフェノール、ペンチルフェノール、*p*-オクチルフェノール、*p*-ノニルフェノール、2, 3-ジメチルフェノール、2, 4-ジメチルフェノール、2, 6-ジメチルフェノール、3, 4-ジメチルフェノール、2, 4-ジ-*s*-ブチルフェノール、3, 5-ジメチルフェノール、2, 6-ジ-*s*-ブチルフェノール、2, 6-ジ-*t*-ブチルフェノール、3-メチル-4-イソプロピルフェノール、3-メチル-5-イソプロピルフェノール、3-メチル-6-イソプロピルフェノール、2-*t*-ブチル-4-メチルフェノール、3-メチル-6-*t*-ブチルフェノール、2-*t*-ブチル-4-エチルフェノール等が好適である。また、フェノール性水酸基を2個以上有する化合物としては、例えば、カテコール、レゾルシン、ビフェノール、ビスフェノールA、ビスフェノールS、ビスフェノールF等が好適であり、 α -ナフトール、 β -ナフトール等の多環式の芳香族骨格を形成する化合物も好適である。

【0016】

上記有機骨格を形成する化合物としては、(1) α -ヒドロキシアシル基、 α -アルコキシアシル基及び α -アセトキシアシル基のいずれかを有する芳香族系化合物、(2) 不飽和結合を有する化合物、(3) アルデヒド、ケトン等のカルボニル基を有する化合物、(4) これら特定の活性基又は活性部位を2種類以上有する化合物、(5) アミノ基、ヒドロキシアシルアミノ基及びジ(ヒドロキシアシル)アミノ基のいずれかを有する化合物等が好適である。

【0017】

上記(1)の芳香族系化合物としては、p-キシリレングリコール、p-キシリレングリコールジメチルエーテル、p-ジアセトキシメチルベンゼン、m-キシリレングリコール、m-キシリレングリコールジメチルエーテル、m-ジアセトキシメチルベンゼン、p-ジヒドロキシイソプロピルベンゼン、p-ジメトキシイソプロピルベンゼン、p-ジアセトキシイソプロピルベンゼン、トリヒドロキシメチルベンゼン、トリヒドロキシイソプロピルベンゼン、トリメトキシメチルベンゼン、トリメトキシイソプロピルベンゼン、4, 4'-ヒドロキシメチルビフェニル、4, 4'-メトキシメチルビフェニル、4, 4'-アセトキシメチルビフェニル、3, 3'-ヒドロキシメチルビフェニル、3, 3'-メトキシメチルビフェニル、3, 3'-アセトキシメチルビフェニル、4, 4'-ヒドロキシイソプロピルビフェニル、4, 4'-メトキシイソプロピルビフェニル、4, 4'-アセトキシイソプロピルビフェニル、3, 3'-ヒドロキシイソプロピルビフェニル、3, 3'-メトキシイソプロピルビフェニル、3, 3'-アセトキシイソプロピルビフェニル、2, 5-ヒドロキシメチルナフタレン、2, 5-メトキシメチルナフタレン、2, 5-アセトキシメチルナフタレン、2, 6-ヒドロキシメチルナフタレン、2, 6-メトキシメチルナフタレン、2, 6-アセトキシメチルナフタレン、2, 5-ヒドロキシイソプロピルナフタレン、2, 5-メトキシイソプロピルナフタレン、2, 5-アセトキシイソプロピルナフタレン、2, 6-ヒドロキシイソプロピルナフタレン、2, 6-メトキシイソプロピルナフタレン、2, 6-アセトキシイソプロピルナフタレン等が好適である。

【0018】

上記(2)の不飽和結合を有する化合物としては、ジビニルベンゼン、ジイソプロペニルベンゼン、トリビニルベンゼン、トリイソプロペニルベンゼン、ジシクロペンタジエン、ノルボルネン、テルペン類等が好適である。

上記(3)のカルボニル基を有する化合物としては、炭素数5～15の各種アルデヒド類又はケトン類が好適であり、ベンズアルデヒド、オクタナール、シクロヘキサノン、アセトフェノン、ヒドロキシベンズアルデヒド、ヒドロキシアセトフェノン、クロトンアルデヒド、シンナムアルデヒド、グリオキザール、グルタルアルデヒド、テレフタルアルデヒド、シクロヘキサンジアルデヒド、トリシク

ロデカンジアルデヒド、ノルボルナンジアルデヒド、スベルアルデヒド等が好ましい。

【0019】

上記(4)の特定の活性基又は活性部位を2種類以上有する化合物において、カルボニル基と不飽和結合とを有する化合物としては、イソプロペニルベンズアルデヒド、イソプロペニルアセトフェノン、シトロネラール、シトラール、ペリラルデヒド等が好適である。

また、 α -ヒドロキシアルキル基又は α -アルコキシアルキル基と、不飽和結合とを有する化合物としては、ジヒドロキシメチルスチレン、ジヒドロキシメチル α -メチルスチレン、ジメトキシメチルスチレン、ジメトキシメチル α -メチルスチレン、ヒドロキシメチルジビニルベンゼン、ヒドロキシメチルジイソプロピルベンゼン、メトキシメチルジビニルベンゼン、メトキシメチルジイソプロピルベンゼン等が好適である。

【0020】

上記(5)のアミノ基、ヒドロキシアルキルアミノ基、及び、ジ(ヒドロキシアルキル)アミノ基のいずれかを有する化合物としては、メラミン、ジヒドロキシメチルメラミン、トリヒドロキシメチルメラミン、アセトグアナミン、ジヒドロキシメチルアセトグアナミン、テトラヒドロキシメチルアセトグアナミン、ベンゾグアナミン、ジヒドロキシメチルベンゾグアナミン、テトラヒドロキシメチルベンゾグアナミン、尿素、ジヒドロキシメチル尿素、テトラヒドロキシメチル尿素、エチレンジアミン、ジヒドロキシメチルエチレンジアミン、テトラヒドロキシメチルエチレンジアミン、ヘキサエチレンジアミン、ジヒドロキシメチルヘキサエチレンジアミン、テトラヒドロキシメチルヘキサエチレンジアミン、p-キシリレンジアミン、p-ジヒドロキシメチルアミノベンゼン、m-キシリレンジアミン、m-ジヒドロキシメチルアミノベンゼン、4,4'-オキシジアニリン、4,4'-オキシジヒドロキシメチルアニリン、4,4'-メテレンジアニリン、4,4'-メチレンジヒドロキシメチルアニリン等が好適である。これらの中でも、メラミン、ベンゾグアナミン、アセトグアナミン等のトリアジン骨格を有する化合物等が好ましい。

【0021】

上記反応原料としては、芳香族骨格を形成する化合物（以下、原料Aともいう）と、上記（1）～（5）のうちの少なくともいずれか1種の有機骨格を形成する化合物（以下、原料Bともいう）とを必須成分とすることが好ましい。より好ましくは、原料Aと、上記（1）～（4）のうちの少なくともいずれか1種の有機骨格を形成する化合物（以下、原料B1ともいう）と、上記（5）の有機骨格を形成する化合物（以下、原料B2ともいう）とを必須成分とすることである。この場合の反応原料の反応順序としては、反応開始前に原料A、原料B1及び原料B2をあらかじめ混合させておき、原料Aと原料B1との反応が完結する前に原料B2を反応させることが好ましく、例えば、原料Aと原料B1と原料B2とを同時に反応させるか、又は、一段階目に原料Aと原料B2とを反応させた後、二段階目に更に原料B1を反応させることが好ましい。これにより、難燃性をより確実に向上させることができ、また、電子材料等の成形材料や接着剤、塗料等に好適に適用することができるものとなる。より好ましくは、一段階目に原料Aと原料B2とを反応させた後、二段階目に更に原料B1を反応させることである。

【0022】

上記多価フェノール化合物を製造するときに用いる原料Aと原料Bとの配合モル比としては、1/1以上が好ましく、また、10/1以下が好ましい。1/1よりも原料Aが少ないと、本発明の難燃性樹脂組成物の製造の際にゲル化するおそれがあり、10/1よりも原料Aが多いと、樹脂組成物の難燃性が発現しにくくなるおそれがある。より好ましくは、難燃性樹脂組成物が高温で高強度を発揮することが可能となることから、1.3/1以上であり、また、8/1以下である。更に好ましくは、1.8/1以上であり、また、5/1以下である。

【0023】

上記多価フェノール化合物は、上記反応原料を触媒の存在下に反応させてなるものであることが好ましい。多価フェノール化合物の製造に用いることができる触媒としては、上記反応原料を反応させることができるものであればよい。

上記触媒において原料B1を反応させる場合には、酸触媒としては、塩酸、硫酸、リン酸、パラトルエンスルホン酸、メタンスルホン酸等の無機酸や有機スルホ

ン酸の他、三フッ化ホウ素若しくはその錯体、トリフルオロメタンスルホン酸、ヘテロポリ酸等の超強酸、活性白土、合成ゼオライト、スルホン酸型イオン交換樹脂、パーフルオロアルカンスルホン酸型イオン交換樹脂等の固体酸触媒等が好適である。

上記原料B 1を反応させる場合の触媒の使用量としては、それぞれの酸強度によって適宜設定されるが、原料B 1に対して、0.001～100質量%が好ましい。これらの範囲で均一系となるような触媒としては、トリフルオロメタンスルホン酸、メタンスルホン酸、三フッ化ホウ素等が好ましく、これらの使用量としては0.001～5質量%が好ましい。不均一系のイオン交換樹脂や活性白土等の使用量としては、1～100質量%が好ましい。

【0024】

上記触媒において原料B 2を反応させる場合には、塩基性触媒としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化バリウム等のアルカリ金属やアルカリ土類金属の水酸化物及びこれらの酸化物、アンモニア、1～3級アミン類、ヘキサメチレンテトラミン、炭酸ナトリウム等が好適であり、酸触媒としては、塩酸、硫酸、スルホン酸等の無機酸、シュウ酸、酢酸等の有機酸、ルイス酸、酢酸亜鉛等の2価金属塩等の塩基性触媒が好適である。また、本発明の難燃性樹脂組成物が、電気電子材料用のエポキシ樹脂硬化剤として使用される場合には、金属等の無機物が触媒残として残ることは好ましくないことから、塩基性触媒としてはアミン類、酸性の触媒としては有機酸を使用するのが好ましい。

また、原料B 2の反応後に必要に応じて、中和、水洗して塩類などの不純物を除去することが好ましい。なお、触媒としてアミン類を使用した場合には中和、水洗等の不純物除去は行わないことが望ましい。

【0025】

上記多価フェノール化合物は、原料Aにおける芳香環と、原料Bにおける置換基とが縮合して得られることになるが、この際に多価フェノール化合物と共にカルボン酸やアルコール、水等が副生することになる。このように副生するカルボン酸やアルコール、水は、反応中や反応後に減圧下で留去したり、溶媒との共沸等の操作を行ったりすることにより煩雑な工程を必要とすることなく反応生成物か

ら容易に取り除くことが可能である。なお、反応生成物とは、上記のように反応させることにより得られるものすべてを含む混合物を意味し、多価フェノール化合物や副生するカルボン酸やアルコール、水の他に、必要に応じて用いられる触媒や後述する溶媒等を含むことになる。

【0026】

上記多価フェノール化合物の製造での反応条件において、反応温度としては、副生するカルボン酸や、アルコール、水等が揮発して留去される温度とすることが好ましく、100～240℃とすることが好ましい。より好ましくは、110～180℃であり、更に好ましくは、130～160℃である。このように、多価フェノール化合物の製造では、カルボン酸等が副生することになるが、反応生成物から容易に取り除くことが可能である。また、使用する原料、触媒の種類や量、反応温度等に依存するが、反応時間としては、原料Aと原料Bとの反応が実質的に完結するまで、すなわちカルボン酸やアルコール、水が生じなくなるまでとすることが好ましく、30分～24時間とすることが好ましい。より好ましくは、1～12時間である。

【0027】

上記多価フェノール化合物の製造における反応方法としては、溶媒の存在下で反応を行ってもよく、溶媒としては、原料Aと原料Bとの反応に不活性な有機溶媒を用いることが好ましく、トルエン、キシレン、モノクロルベンゼン、ジクロルベンゼン等を用いることができる。溶媒を用いることにより、原料を溶媒中に溶解させて均質化することができる。また、原料B1を反応させる場合には無溶媒で反応を行うことが好ましい。

【0028】

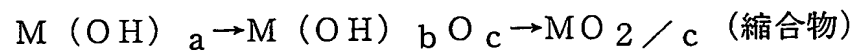
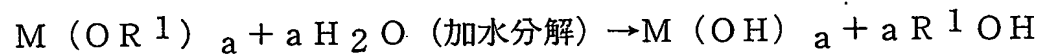
上記多価フェノール化合物の製造において、反応生成物からカルボン酸、アルコール、水等の副生物や溶媒を取り除く場合、0.1～10kPaの減圧下、上記温度で蒸留することにより留去させることが好適である。このとき、未反応のフェノール類も留去されることもあるため、反応が実質的に完結した後に行うことが好ましい。

【0029】

本発明における無機化合物は、アルコキシド化合物及び／又はカルボン酸塩化合物の加水分解・縮合物である。この無機化合物としては、ゾルーゲル法で製造される加水分解・縮合物であることが好ましい。より好ましくは、アルコキシド化合物のゾルーゲル法による加水分解・縮合物である。

上記加水分解・縮合物とは、加水分解反応により得られたものを更に縮合反応することによって得られる化合物をいう。

以下に、アルコキシド化合物やカルボン酸塩化合物の加水分解反応及び縮合反応を示す。



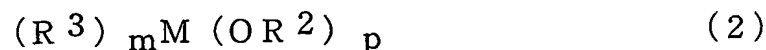
(式中、Mは金属元素を表し、 R^1 はアルキル基又はアシル基を表す。a、b及びcは任意の数値である。)

【0030】

上記アルコキシド化合物やカルボン酸塩化合物としては、下記一般式(1)；



(式中、Mは金属元素、 R^2 はアルキル基又はアシル基を表し、nは1～7の整数を表す。)で表される化合物及び／又は下記一般式(2)；



(式中、M及び R^2 は一般式(1)と同様である。 R^3 は有機基を表し、m及びpは1～6の整数を表す。)で表される化合物が好適である。

【0031】

上記一般式(1)及び(2)における R^2 のアルキル基としては、炭素数1～5のアルキル基が好適であり、エチル基、n-プロピル基、i-プロピル基、n-ブチル基、i-ブチル基、sec-ブチル基、t-ブチル基、n-ペンチル基等が好ましい。また、 R^2 のアシル基としては、炭素数1～4のアシル基が好適であり、アセチル基、プロピオニル基、ブチニル基等が好ましい。

【0032】

上記一般式(2)における R^3 の有機基としては、炭素数1～8の有機基が好適であり、メチル基、n-プロピル基、i-プロピル基、n-ブチル基、i-ブチ

ル基、sec-ブチル基、t-ブチル基、n-ペンチル基、n-ヘキシル基、n-ヘプチル基、n-オクチル基等のアルキル基；3-フルオロプロピル基、3-クロロプロピル基、3, 3, 3-トリクロロプロピル基等のハロゲン化アルキル基；2-メルカプトプロピル基等のメルカプト基含有アルキル基；2-アミノエチル基、2-ジメチルアミノエチル基、3-アミノプロピル基、3-ジメチルアミノプロピル基等のアミノ基含有アルキル基；フェニル基、メチルフェニル基、エチルフェニル基、メトキシフェニル基、エトキシフェニル基、フルオロフェニル基、クロロフェニル基等のアリール基；ベンジル基等のアラルキル基；2-グリシドキシエチル基、3-グリシドキシプロピル基、2-(3, 4-エポキシシクロヘキシル)エチル基等のエポキシ基含有有機基；ビニル基、3-(メタ)アクリルオキシプロピル基等の不飽和基含有有機基等が好ましい。

【0033】

上記一般式(1)及び(2)における金属元素Mとしては、上記一般式(1)及び一般式(2)に示す化合物の構造を取り得る金属元素であれば周期表のどの金属でもよいが、B、Al、Ca、In、Tl等のIIIB族；C、Si、Ge、Sn、Pb等のIVB族；Ti、Zr、Zn、Cu、Na、Li、Te、Mg、Ni、Cr、Ba、Ta、Mo、Tb、Cs等から選ばれた少なくとも1種の金属元素等が好適である。これらの中でも、Al、In又はSiが好ましい。より好ましくは、Siである。

【0034】

上記金属元素がSiである場合のアルコキシド化合物やカルボン酸塩化合物としては、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラ-n-プロポキシシラン、テトラ-i-プロポキシシラン、テトラ-n-ブトキシシラン、テトラ-i-ブトキシシラン、テトラ-sec-ブトキシシラン、テトラ-t-ブトキシシラン等のテトラアルコキシシラン類；メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、n-プロピルトリメトキシシラン、n-プロピルトリエトキシシラン、i-プロピルトリメトキシシラン、i-プロピルトリエトキシシラン、3-クロロプロピルトリメトキシシラン、3-クロロプロピルトリエトキシシラン、3, 3, 3-ト

リフロロプロピルトリメトキシシラン、3, 3, 3-トリフロロプロピルトリエトキシシラン、3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、ベンジルトリメトキシシラン、ベンジルトリエトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、2-(3, 4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、2-(3, 4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、3-(メタ)アクリルオキシプロピルトリメトキシシラン、3-(メタ)アクリルオキシプロピルトリエトキシシラン等のトリアルコキシシラン類、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、ジエチルジメトキシシラン、ジエチルジエトキシシラン、ジ-n-プロピルジメトキシシラン、ジ-n-プロピルジエトキシシラン、ジ-i-プロピルジメトキシシラン、ジ-i-プロピルジエトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、ジフェニルジエトキシシラン等のジアルコキシシラン類；テトラアセチルオキシシラン、テトラプロピオニルオキシシラン等のテトラアシルオキシシラン類；メチルトリアセチルオキシシラン、エチルトリアセチルオキシシラン等のトリアシルオキシシラン類；ジメチルジアセチルオキシシラン、ジエチルジアセチルオキシシラン等のジアシルオキシシラン類等が好適である。これらの中でも、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシランが好ましい。

【0035】

上記金属元素がSi以外である場合である場合のアルコキシド化合物としては、 LiOCH_3 、 NaOCH_3 、 $\text{Cu}(\text{OCH}_3)_2$ 、 $\text{Ca}(\text{OCH}_3)_2$ 、 $\text{Sr}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ 、 $\text{Ba}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ 、 $\text{Zn}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ 、 $\text{B}(\text{OCH}_3)_3$ 、 $\text{Al}(\text{OCH}_3)_3$ 、 $\text{Al}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ 、 $\text{Al}(\text{iso-OC}_3\text{H}_7)_3$ 、 $\text{Al}(\text{OC}_4\text{H}_9)_3$ 、 $\text{Ga}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ 、 $\text{Y}(\text{OC}_4\text{H}_9)_3$ 、 $\text{Ge}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ 、 $\text{Pb}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ 、 $\text{P}(\text{OCH}_3)_3$ 、 $\text{Sb}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ 、 $\text{VO}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ 、 $\text{Ta}(\text{OC}_3\text{H}_7)_5$ 、 $\text{W}(\text{OC}_2\text{H}_5)_6$

6、 $\text{La}(\text{OC}_3\text{H}_7)_3$ 、 $\text{Nd}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ 、 $\text{Ti}(\text{OCH}_3)_4$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ 、 $\text{Ti}(\text{iso-OC}_3\text{H}_7)_4$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ 、 $\text{Zr}(\text{OCH}_3)_4$ 、 $\text{Zr}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ 、 $\text{Zr}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$ 、 $\text{Zr}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ 等の単一金属アルコキシド； $\text{La}[\text{Al}(\text{iso-OC}_3\text{H}_7)_4]_3$ 、 $\text{Mg}[\text{Al}(\text{iso-OC}_3\text{H}_7)_4]_2$ 、 $\text{Mg}[\text{Al}(\text{sec-OC}_4\text{H}_9)_4]_2$ 、 $\text{Ni}[\text{Al}(\text{iso-OC}_3\text{H}_7)_4]_2$ 、 $(\text{C}_3\text{H}_7\text{O})_2\text{Zr}[\text{Al}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4]_2$ 、 $\text{Ba}[\text{Zr}(\text{OC}_2\text{H}_5)_9]_2$ 等の複合金属アルコキシド等が好適である。

【0036】

上記加水分解及び縮合反応においては反応を促進するために、金属キレート化合物を使用することもできる。これらは1種又は2種以上を用いることができる。上記金属キレート化合物としては、 $\text{Zr}(\text{OR}^4)_q(\text{R}^5\text{COCHCOR}^6)_{4-q}$ 、 $\text{Ti}(\text{OR}^4)_r(\text{R}^5\text{COCHCOR}^6)_{4-r}$ 、及び、 $\text{Al}(\text{OR}^4)_s(\text{R}^5\text{COCHCOR}^6)_{4-s}$ からなる群より選択される1種以上の化合物やこれらの部分加水分解物等が好適である。

【0037】

上記金属キレート化合物における R^4 及び R^5 は、同一又は異なって、炭素数1～6の有機基を表し、 R^6 は、炭素数1～6の有機基又は炭素数1～16のアルコキシル基を表し、 q 及び r は、0～3の整数、 s は、0～2の整数である。 R^4 及び R^5 における炭素数1～6の有機基としては、メチル基、エチル基、 n -プロピル基、 i -プロピル基、 n -ブチル基、 i -ブチル基、 sec -ブチル基、 t -ブチル基、 n -ペンチル基、 n -ヘキシル基、フェニル基等が好適である。また、 R^6 における炭素数1～16のアルコキシル基としては、メトキシ基、エトキシ基、 n -プロポキシ基、 i -プロポキシ基、 n -ブトキシ基、 i -ブトキシ基、 sec -ブトキシ基、 t -ブトキシ基等が好適である。

【0038】

上記金属キレート化合物としては、トリ- n -ブトキシ・エチルアセトアセテートジルコニウム、ジ- n -ブトキシ・ビス(エチルアセトアセテート)ジルコニウム、 n -ブトキシ・トリス(エチルアセトアセテート)ジルコニウム、テトラ

キス (n-プロピルアセトアセテート) ジルコニウム、テトラキス (アセチルアセトナート) ジルコニウム、テトラキス (エチルアセトアセテート) ジルコニウム等のジルコニウムキレート化合物; ジー i-プロポキシ・ビス (エチルアセトアセテート) チタニウム、ジー i-プロポキシ・ビス (アセチルアセテート) チタニウム、ジー i-プロポキシ・ビス (アセチルアセトナート) チタニウム等のチタニウムキレート化合物; ジー i-プロポキシ・エチルアセトアセテートアルミニウム、ジー i-プロポキシ・アセチルアセトナートアルミニウム、i-プロポキシ・ビス (エチルアセトアセテート) アルミニウム、i-プロポキシ・ビス (アセチルアセトナート) アルミニウム、トリス (エチルアセトアセテート) アルミニウム、トリス (アセチルアセトナート) アルミニウム、モノアセチルアセトナート・ビス (エチルアセトアセテート) アルミニウム等のアルミニウムキレート化合物等が好適である。これらの中でも、トリ-n-ブトキシ・エチルアセトアセテートジルコニウム、ジー i-プロポキシ・ビス (アセチルアセトナート) チタニウム、ジー i-プロポキシ・エチルアセトアセテートアルミニウム、トリス (エチルアセトアセテート) アルミニウムが好ましい。

【0039】

上記金属キレート化合物の使用量としては、上記一般式 (1) で表される化合物及び/又は上記一般式 (2) で表される化合物 100 重量部に対して、30 重量部以下が好ましい。30 重量部を超えると、成形品の表面外観が低下するおそれがある。より好ましくは、20 重量部以下であり、更に好ましくは、10 重量部以下である。

【0040】

上記アルコキシド化合物、カルボン酸塩化合物、及び、これらの加水分解・縮合物である無機化合物には、得られる難燃性樹脂組成物の剛性を高める目的で、コロイド状シリカ及び/又はコロイド状アルミナを配合することができる。これらは1種又は2種以上を用いることができる。

上記コロイド状シリカとは、高純度の無水ケイ酸を、水及び/又は親水性有機溶媒に分散した分散液であり、その平均粒子径は、5~100 nm、好ましくは10~50 nmで、固形分濃度は、10~40 質量%程度のものである。コロイド

状シリカとしては、スノーテックス、イソプロパノールシリカゾル、メタノールシリカゾル（いずれも商品名、日産化学工業社製）、カタロイド、オスカル（いずれも商品名、触媒化成工業社製）、L u d e x（商品名、米国デュポン社製）、S y t o n（商品名、米国モンサント社製）、N a l c o a g（商品名、米国ナルコケミカル社製）等が好適である。

【0041】

上記コロイド状アルミナとは、水を分散媒とする、pH 2～6の範囲のアルミナゾル、あるいは親水性有機溶媒を分散媒とするアルミナゾルであり、その平均粒子径は、5～200 nm、好ましくは10～100 nmで、固形分濃度は、5～30質量%程度のものである。アルミナとしては、合成アルミナ、ベーマイト、擬ベーマイト等が好適である。コロイド状アルミナとしては、アルミナゾルー100、アルミナゾルー200、アルミナゾルー520（いずれも商品名、日産化学工業社製）等が好適である。

【0042】

上記コロイド状シリカ及び／又はコロイド状アルミナの配合量としては、アルコキシド化合物やカルボン酸塩化合物、無機化合物の固形分100重量部に対して、固形分換算で、60重量部以下が好ましい。60重量部を超えると、成形品表面外観が劣るおそれがある。好ましくは、40重量部以下である。

【0043】

本発明における無機化合物としてはまた、加水分解性金属塩の加水分解・縮合物が含まれていてもよく、加水分解性金属塩としては、 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 、 CuCl_2 、 CuSO_4 等の銅塩、 TiCl_4 、 TiCl_2 、 TiSO_4 等のチタン塩、 $\text{Y}(\text{NO}_3)_3$ 、 YCl_3 等のイットリウム塩、 ZrSO_4 、 ZrCl_2 、 $\text{Zr}(\text{NO}_3)_2$ 等のジルコニウム塩、 $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ 、 CrCl_3 等のクロミウム塩、 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 、 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 等のアルミニウム塩、 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ 、 NiCl_2 等のニッケル塩等が好適である。これらは1種又は2種以上を用いることができる。

【0044】

本発明における無機化合物は、アルコキシド化合物及び／又はカルボン酸塩化合

物の加水分解・縮合物であることから、その他の異なる反応機構の製造法により得られる無機化合物とは異なる微細構造を有しており、例えば、無機化合物が Si、Al、P、Fe、Ag、Sn、Ti、V、Cr、Mn、Co、Cu、Zn、Sb、La 等の金属元素を含有してなる場合、核磁気共鳴 (NMR) 測定により確認することができる。一例として、Si を含有する場合について述べると、1 個の Si 原子の周りを 4 個の酸素原子が配位した SiO_4 原子団が構成する正四面体が基本構造となっており、 SiO_4 原子団同士が酸素原子を共有化するか否かで異なる微細構造をとる。シリカをハロゲン化珪素の加熱分解や加熱還元化した珪砂の空気酸化により製造した場合、すべての SiO_4 原子団は酸素原子を共有化するため、Si-NMR 測定を行うと、 $-120 \sim -100 \text{ ppm}$ にピークトップを持つ Q^4 シリカ成分のみが観測される。これに対して本発明に記載のアルコキシド化合物及び／又はカルボン酸塩化合物の加水分解・縮合物の場合、酸素原子を共有しない SiO_4 原子団が出現し、 Q^4 シリカ成分とともに $-100 \text{ ppm} \sim -90 \text{ ppm}$ にピークトップを持つ Q^3 シリカ成分も確認される。このような NMR 測定は、無機化合物がアルコキシド化合物及び／又はカルボン酸塩化合物の加水分解・縮合物であるかどうかを確認するための有力な手法となり得、更に無機化合物により期待される各種性能がどの程度付与されうるかを調べることも可能である。

【0045】

上記無機化合物は、独立した球状粒子及び／又はその凝集体であり、平均粒子径が $100 \mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。 $100 \mu\text{m}$ を超えると、上記無機化合物が組成物中に均一に分散されなくなり、強度特性が低下するおそれがある。より好ましくは、 $5 \mu\text{m}$ 以下である。「独立した球状粒子」とは、無機化合物よりなる一次粒子を意味し、「凝集体」とは、一次粒子が凝集して新たに形成された二次粒子を意味する。

【0046】

本発明の難燃性樹脂組成物は、多価フェノール化合物に無機化合物が分散してなる形態であることが好ましく、その製造方法としては、(1) 上述したように多価フェノール化合物と無機化合物とをそれぞれ製造した後に混合する方法、(2

）多価フェノール化合物を製造し、その多価フェノール化合物を含有してなる溶液中で、アルコキシド化合物及び／又はカルボン酸塩化合物を加水分解及び縮合して無機化合物を得ることで混合する方法、（３）前述の多価フェノール化合物用反応原料を含有してなる溶液中でアルコキシド化合物及び／又はカルボン酸塩化合物を加水分解及び縮合した後、多価フェノール化合物を製造する方法等が好適であるが、（２）の方法が好ましい。すなわち、本発明の難燃性樹脂組成物を製造する方法としては、フェノール性水酸基を少なくとも１つ有する芳香族骨格同士が、炭素数が２以上の有機骨格を介して結合してなる構造を有する多価フェノール化合物を含有してなる溶液中で、アルコキシド化合物及び／又はカルボン酸塩化合物を加水分解する工程を含んでなることが好ましい。このような難燃性樹脂組成物の製造方法もまた、本発明の一つである。

このような製造方法を用いることで、多価フェノール化合物と無機化合物との複合化が行われ、マトリックスである多価フェノール化合物中に、シリカ微粒子等の無機化合物が微細に分散した有機－無機ハイブリッド（複合体）である本発明の難燃性樹脂組成物を得ることができる。このようにして得られた有機－無機ハイブリッドは、優れた難燃性を発揮するものである。

【0047】

上記（２）の難燃性樹脂組成物の製造方法としては、まず、上述したように多価フェノール化合物を製造し、その多価フェノール化合物を含有してなる溶液を調製する。次に、その溶液にアルコキシド化合物及び／又はカルボン酸塩化合物と、水又はそれを含有する溶媒とを投入して、加水分解及び縮合反応を行うことになる。好ましくは、ゾルーゲル法である。

【0048】

上記多価フェノール化合物を含有してなる溶液としては、メタノール、エタノール等のアルコール類；アセトン、２－ブタノン等のケトン類；テトラヒドロフラン、ジメチルホルムアミド、ピリジン等の親水性有機溶媒等の溶媒に多価フェノール化合物を含有したものが好適である。また、必要に応じて、その他の溶媒等を添加してもよい。

上記溶媒の使用量としては、多価フェノール化合物１００重量部に対して、５重

量部以上が好ましく、また、500重量部以下が好ましい。より好ましくは、20重量部以上であり、また、200重量部以下である。

上記その他の溶媒としては、メタノール、エタノール等が好適である。

【0049】

上記難燃性樹脂組成物の製造方法での加水分解及び縮合の反応条件において、反応温度としては、0～120℃とすることが好ましい。より好ましくは、20～80℃である。反応時間としては、30分～24時間とすることが好ましい。より好ましくは、1～12時間である。

【0050】

上記製造方法によって得られた難燃性樹脂組成物としては、無機化合物の含有率が、難燃性樹脂組成物を100質量%とすると、3質量%以上であることが好ましく、また、150質量%以下であることが好ましい。3質量%未満であると、優れた難燃性が発現しないおそれがあり、150質量%を超えると、ハンドリング性が低下して成型性が悪くなるおそれがある。より好ましくは、5質量%以上であり、また、100質量%以下である。

【0051】

本発明の難燃性樹脂組成物としては、熱軟化温度が、45℃以上であることが好ましく、また、200℃以下であることが好ましい。より好ましくは、70℃以上であり、また、150℃以下である。また、水酸基価が、100 g/mol以上であることが好ましく、また、280 g/mol以下であることが好ましい。より好ましくは、120 g/mol以上であり、また、240 g/mol以下である。

【0052】

本発明の難燃性樹脂組成物は、グリシジル基を少なくとも2個有する化合物やその他の添加剤等と混合され、硬化することで成形体を形成することができる。このように、本発明の難燃性樹脂組成物と、グリシジル基を少なくとも2個有する化合物とを必須成分とする混合物を硬化させて得られる成形体もまた、本発明の一つである。

【0053】

上記グリシジル基を少なくとも 2 個有する化合物としては、1 分子内に平均 2 個以上のグリシジル基を有するエポキシ樹脂が好適であり、ビスフェノール A、ビスフェノール F、ビスフェノール S 等のビスフェノール類とエピハロヒドリンとの縮合反応により得られるエピビスタイプグリシジルーエーテル型エポキシ樹脂；フェノール、クレゾール、キシレノール、レゾルシン、カテコール、ビスフェノール A、ビスフェノール F 等のフェノール類とホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒド、ベンズアルデヒド、サリチルアルデヒド、ジシクロペンタジエン、テルペン、クマリン、パラキシリレンジメチルーエーテル、ジクロロパラキシレン等を縮合反応させて得られる多価フェノールを、更にエピハロヒドリンと縮合反応することにより得られるノボラック・アラルキルタイプグリシジルーエーテル型エポキシ樹脂；テトラヒドロフタル酸、ヘキサヒドロフタル酸、安息香酸とエピハロヒドリンとの縮合反応により得られるグリシジルーエーテル型エポキシ樹脂；水添ビスフェノールやグリコール類とエピハロヒドリンとの縮合反応により得られるグリシジルーエーテル型エポキシ樹脂；ヒンダトインやシアヌール酸とエピハロヒドリンとの縮合反応により得られる含アミングリシジルーエーテル型エポキシ樹脂；ビフェニル型エポキシ樹脂、ナフタレン型エポキシ樹脂等の芳香族多環式エポキシ樹脂等が好適である。また、これらエポキシ樹脂と多塩基酸類及び／又はビスフェノール類との付加反応により分子中にエポキシ基を有する化合物であってもよい。これらは 1 種又は 2 種以上を用いることができる。

【0054】

上記難燃性樹脂組成物とエポキシ樹脂との配合質量比（難燃性樹脂組成物／エポキシ樹脂）としては、30／70 以上となるようにすることが好ましく、また、70／30 以下となるようにすることが好ましい。30／70 未満であると、形成される硬化物の機械物性等が低下するおそれがあり、70／30 を超えると、難燃性が不十分となるおそれがある。より好ましくは、35／65 以上であり、また、65／35 以下である。

【0055】

上記混合物としては、その他の添加剤等を含有していてもよく、その他の添加剤

としては、硬化促進剤、充填材、カップリング剤、難燃剤、可塑剤、反応性希釈剤、顔料等が好適である。

上記硬化促進剤としては、2-メチルイミダゾール、2-エチル-4-メチルイミダゾール等のイミダゾール類；2, 4, 6-トリス（ジメチルアミノメチル）フェノール、ベンジルメチルアミン、DBU（1, 8-ジアザビシクロ〔5. 4. 0〕-7-ウンデセン）、DCMU（3-（3, 4-ジクロロフェニル）-1, 1-ジメチル尿素）等のアミン類；トリブチルホスフィン、トリフェニルホスフィン、トリス（ジメトキシフェニル）ホスフィン等の有機リン化合物等が好適である。

【0056】

上記成形体は、UL-94規格難燃性試験による難燃性がV-2以上であることが好ましい。UL-94規格難燃性試験による難燃性がV-2以上であることで、電子材料等の成形材料や接着剤、塗料等に要求される難燃性を十分に満たすことができることになる。

【0057】

本発明の難燃性樹脂組成物は、エポキシ樹脂の製造原料として、また、建材、ハウジング類、積層板、ビルドアップタイプ配線基板、封止剤（具体的には、半導体用封止剤）、注型材や、機械部品、電子・電気部品、車両、船舶、航空機等に用いられる成形物の成形材料や、接着剤、電気絶縁塗料等の製造原料として好適に用いることができるものである。

【0058】

【実施例】

以下に実施例を掲げて本発明を更に詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例のみに限定されるものではない。なお、特に断りのない限り、「部」は「重量部」を、「%」は「質量%」を意味するものとする。

【0059】

熱軟化温度は熱機械分析装置（TMA）を用いた針進入モードにより、水酸基価はJIS K0070に準じて、それぞれ測定した。無機化合物含有率は、合成した組成物を空気流通下800℃で30分間放置して、放置前からの質量変化を

もとに算出した。

【0060】

(合成例1)

ガスインレット、ディーンスタークトラップ、攪拌棒付きの4つ口2 Lフラスコに、p-キシリレングリコール302.6 g、フェノール687.0 g、p-トルエンスルホン酸12.6 gを仕込み、窒素気流中で昇温を開始した。115℃付近から水が生成し始め、トラップに水を補集しながら150℃まで昇温し、6時間保持した。水を79 g回収したところで水の生成が終了したので、60℃まで冷却した後、メタノール176 gを投入した。次に4つ口フラスコ内の反応液中にPTFEチューブを2本差し込み、60℃に温度を保ちながらテトラメトキシシラン336.4 gと水157.8 gをそれぞれ別々のチューブを通じてローラーポンプを用いて4時間かけて投入し、投入後60℃で4時間保持した。更に窒素流通下で昇温を再開し、80℃付近から留去し始めた未反応の水とメタノールをトラップに補集しながら180℃まで攪拌を続け、減圧下で未反応フェノールを留去、冷却後に乳白色固形が多価フェノールAを得た。収量619 g、熱軟化温度は52℃、水酸基価は193 g/mol、無機化合物含有率は20.7%だった。

【0061】

(合成例2)

ガスインレット、ディーンスタークトラップ、攪拌棒付きの4つ口1 Lフラスコにフェノール432.9 g、ベンゾグアナミン172.2 g、37%ホルムアルデヒド溶液179.2 gを仕込み、窒素気流中で60℃で白濁溶液を攪拌しながらアンモニア水9 mlを滴下した。反応液が透明になったところで80℃まで昇温し、攪拌しながら4時間保持し、反応液の昇温を再開した。100℃付近から留去し始めた生成水をトラップに補集しながら180℃まで昇温し、4時間保持した。水を160 g回収したところで水の生成が終了したので60℃まで冷却した後、メタノール100 gと酢酸8.3 gを投入した。次に4つ口フラスコ内の反応液中にPTFEチューブを2本差し込み、60℃に温度を保ちながらテトラメトキシシラン210.1 gと水99.4 gをそれぞれ別々のチューブを通じて

ローラーポンプを用いて4時間かけて投入し、投入後60℃で4時間保持した。さらに窒素流通下で昇温を再開し、80℃付近から留去し始めた未反応の水とメタノールをトラップに補集しながら180℃まで攪拌を続け、減圧下で未反応フェノールを留去、冷却後に乳白色固形の高価フェノールBを得た。収量486g、熱軟化温度は98℃、水酸基価は204g/mol、無機化合物含有率は16.5%だった。

また、得られた高価フェノールBをTEM（透過型電子顕微鏡）で観察した。図1は、高価フェノールBのTEM写真であるが、シリカ微粒子が分散していることがわかる。

【0062】

（合成例3）

ガスインレット、ディーンスタークトラップ、攪拌棒付きの4つ口2Lフラスコに、4,4'-ジアセトキシメチルビフェニル492.2g、フェノール517.6g、強酸性イオン交換樹脂（商品名「アンバリスト15ドライ」、ローム&ハース社製）25.1gを仕込み、窒素気流中で昇温を開始した。140℃付近から酢酸が生成し始め、トラップに酢酸を補集しながら170℃まで昇温し、8時間保持した。酢酸を195g回収したところで酢酸の生成が終了したので、冷却した後、イオン交換樹脂を濾過により回収し、濾液にメタノール109.0gを投入して再度フラスコに戻した。次に4つ口フラスコ内の反応液中にPTFEチューブを2本差し込み、60℃に温度を保ちながらテトラメトキシシラン251.2gと15%アンモニア水142.0gをそれぞれ別々のチューブを通じてローラーポンプを用いて4時間かけて投入し、投入後60℃で4時間保持した。さらに窒素流通下で昇温を再開し、80℃付近から留去し始めた未反応の水とメタノールをトラップに補集しながら180℃まで攪拌を続け、減圧下で未反応フェノールを留去、冷却後に乳白色固形の高価フェノールCを得た。収量521g、熱軟化温度は76℃、水酸基価は235g/mol、無機化合物含有率は19.2%だった。

【0063】

（合成例4）

ガスインレット、ディーンスタークトラップ、攪拌棒付きの4つ口1Lフラスコに、2,6-ジアセトキシメチルナフタレン469.1g、フェノール536.4g、強酸性イオン交換樹脂(商品名「アンバリスト15ドライ」ローム&ハース社製)24.7gを仕込み、窒素気流中で昇温を開始した。140℃付近から酢酸が生成し始め、トラップに酢酸を補集しながら170℃まで昇温し、8時間保持した。酢酸を202g回収したところで酢酸の生成が終了したので、冷却した後、イオン交換樹脂を濾過により回収し、濾液にメタノール137.1gを投入して再度フラスコに戻した。次に4つ口フラスコ内の反応液中にPTFEチューブを2本差し込み、60℃に温度を保ちながらテトラメトキシシラン260.3gと15%アンモニア水104.7gをそれぞれ別々のチューブを通じてローラーポンプを用いて4時間かけて投入し、投入後60℃で4時間保持した。さらに窒素流通下で昇温再開し、80℃付近から留去し始めた未反応の水とメタノールをトラップに補集しながら180℃まで攪拌を続け、減圧下で未反応フェノールを留去、冷却後に乳白色固形の多価フェノールDを得た。収量508g、熱軟化温度は73℃、水酸基価は219g/mol、無機化合物含有率は20.0%だった。

【0064】

(合成例5)

合成例1において、水を79g回収した後にテトラメトキシシランの加水分解・縮合工程を経ず、180℃、減圧下で未反応フェノールを留去し、冷却後に褐色固形の多価フェノールEを得た。収量487g、熱軟化温度は48℃、水酸基価は152g/molだった。無機化合物含有率は0%だった。

【0065】

(合成例6)

合成例2において、水を160g回収した後にテトラメトキシシランの加水分解・縮合工程を経ず、180℃、減圧下で未反応フェノールを留去し、冷却後に濃黄色固形の多価フェノールFを得た。収量417g、熱軟化温度は92℃、水酸基価は171g/mol、無機化合物含有率は0%だった。

【0066】

(成形品の作成例1) 実施例1～4及び比較例1～2

容量300gの加熱型バッチ混練槽に、フェノールノボラック型エポキシ樹脂（「アラルダイトEPN-1180」、エポキシ当量180g/mol、チバスペシャリティケミカル社製）と上記多価フェノールA～Fを表1の比率で配合し、減圧下、110℃で完全に溶解して30分間混合した後、硬化促進剤としての2-エチル-4-メチルイミダゾールを表1の比率で投入し、30秒間減圧下で混練し、すぐに平板成型用型に流し込んで180℃、1時間、392MPaの条件でプレス成型し、更に常圧窒素流通下で180℃、2時間静置してポストキュア処理を行うことにより硬化物を得た。得られた硬化物の機械物性はJIS K6911に、熱的性質はJIS K7121に、それぞれ準じて調べた。硬化物の難燃性はUL-94試験法に準じて調べた。

【0067】

【表1】

		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	比較例1	比較例2
組成 (重量部)	EPN-1180	48.3	46.9	43.4	45.1	54.2	51.3
	多価フェノールA	51.7	—	—	—	—	—
	多価フェノールB	—	53.1	—	—	—	—
	多価フェノールC	—	—	56.6	—	—	—
	多価フェノールD	—	—	—	54.9	—	—
	多価フェノールE	—	—	—	—	45.8	—
	多価フェノールF	—	—	—	—	—	48.7
	2E4MZ	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
物性	曲げ強度/MPa	103	125	118	130	79	109
	曲げ弾性率/GPa	4.58	4.58	4.20	4.79	3.62	4.06
	破壊靱性値/MPa・m ^{1/2}	0.77	0.75	0.86	0.67	0.75	0.71
	Tg(TMA)/℃	130	129	125	133	130	129
UL-94 難燃性	平均消炎時間/秒	3.8	1.0	2.2	1.5	燃焼	58
	判定	V-0	V-0	V-0	V-0	—	V-1

【0068】

以下に表1について説明する。

「EPN-1180」とは、フェノールノボラック型エポキシ樹脂（「アラルダイトEPN-1180」、エポキシ当量180g/mol、チバスペシャリティケミカル社製）であり、「2E4MZ」とは、2-エチル-4-メチルイミダゾール

ールである。

【0069】

(成形品の作成例2) 実施例5～8及び比較例3～4

容量300gの加熱型バッチ混練槽に、フェノールノボラック型エポキシ樹脂（「アラルダイトEPN-1180」、エポキシ当量180g/mol、チバスペシャリティケミカル社製）、メチルセロソルブと上記多価フェノールA～Fを表2の比率で配合し、80℃で完全に溶解して30分間混合した後、室温まで冷却して硬化促進剤としての2-エチル-4-メチルイミダゾールを表2の比率で投入して、ワニスを調製した。このワニスを用いてガラス織布（厚さ0.18mm、日東紡績社製）100重量部にワニス固形分で80重量部含浸させて120℃の乾燥炉で30分、150℃の乾燥炉で1分乾燥させてプリプレグを作製した。上記プリプレグを6枚重ねてその上下に厚さ35μmの電解銅箔を重ね、3923kPa、190℃、120分の条件で加熱加圧成型を行って、厚さ1.2mmの両面銅張積層板を得た。得られた銅張積層板の難燃性はUL-94試験法に準じて、半田耐熱性、ピール強度、誘電特性はJIS C6481に準じてそれぞれ調べた。

【0070】

【表2】

		実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	比較例3	比較例4
組成 (重量部)	EPN-1180	33.8	32.8	30.4	31.6	38.0	35.9
	多価フェノールA	36.2	—	—	—	—	—
	多価フェノールB	—	37.2	—	—	—	—
	多価フェノールC	—	—	39.6	—	—	—
	多価フェノールD	—	—	—	38.4	—	—
	多価フェノールE	—	—	—	—	32.0	—
	多価フェノールF	—	—	—	—	—	34.1
	2E4MZ	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
	メチルセロソルブ	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0
物性	280℃半田耐熱時間/秒	180以上	180以上	180以上	180以上	115	63
	ピール強度	2.0	1.8	2.3	1.6	1.4	1.3
	誘電率(1MHz)	3.2	3.6	3.0	3.4	4.0	38
UL-94 難燃性	平均消炎時間/秒	4.3	1.8	2.8	2.0	燃焼	燃焼
	判定	V-0	V-0	V-0	V-0	—	—

【0071】

以下に表2について、「EPN-1180」及び「2E4MZ」は、表1と同様である。

【0072】

(結果)

表1に硬化物の各種特性値を、表2に銅張積層板の各種特性値を示す。比較例では無機化合物として市販の溶融シリカを用いたが、少量の添加量では実用上必要な難燃性の発現は確認できなかった。これに対して実施例では、無機化合物として金属アルコキシドを加水分解及び縮合によって合成したところ、少量の添加量であるにもかかわらず、実用可能な難燃性が発現した。さらに金属アルコキシドを加水分解及び縮合によって合成した無機化合物の存在による機械強度、熱的性質の低下は確認されず、銅張積層板においても良好な特性を示すことが明らかとなった。

【0073】**【発明の効果】**

本発明の難燃性樹脂組成物は、上述の構成よりなり、ハロゲンフリーであるので環境や人体への悪影響を解消することができる上に、物性や耐熱性等の基本性能に優れ、しかも難燃性に優れた硬化物を与えることができる。

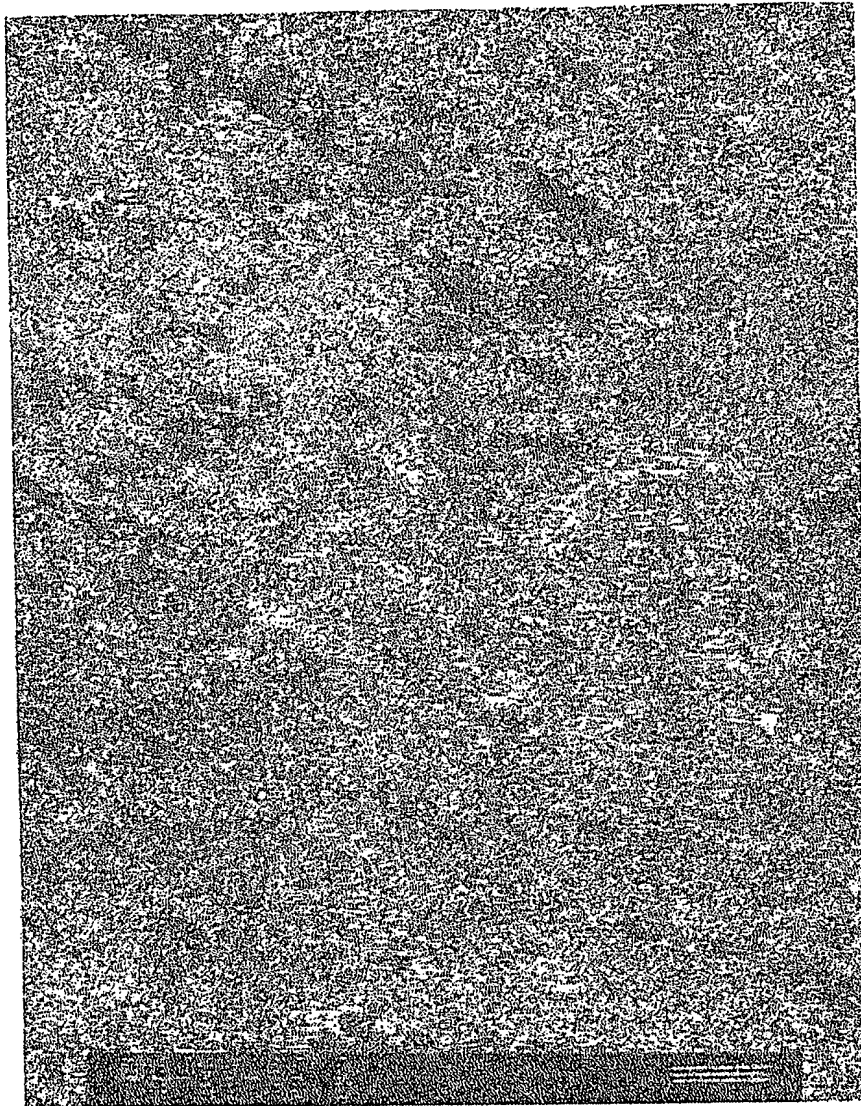
【図面の簡単な説明】**【図1】**

本発明の実施の一形態である難燃性樹脂組成物のTEM写真である。

【書類名】

図面

【図 1】



× 25,000

500nm

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 ハロゲンフリーであるので環境や人体への悪影響を解消することができ、物性や耐熱性等の基本性能に優れた多価フェノールに、著しい難燃性を付与させた難燃性樹脂組成物を提供する。

【解決手段】 多価フェノール化合物と無機化合物とを含有してなる難燃性樹脂組成物であって、該多価フェノール化合物は、フェノール性水酸基を少なくとも1つ有する芳香族骨格同士が、炭素数が2以上の有機骨格を介して結合してなる構造を有するものであり、該無機化合物は、アルコキシド化合物及び／又はカルボン酸塩化合物の加水分解・縮合物である難燃性樹脂組成物。

【選択図】 なし

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2002-151271
受付番号	50200751920
書類名	特許願
担当官	第六担当上席 0095
作成日	平成14年 5月28日

<認定情報・付加情報>

【提出日】

平成14年 5月24日

次頁無

特願 2002-151271

出願人履歴情報

識別番号

[000004628]

1. 変更年月日

[変更理由]

住 所
氏 名

1991年 6月11日

名称変更

大阪府大阪市中央区高麗橋4丁目1番1号
株式会社日本触媒

2. 変更年月日

[変更理由]

住 所
氏 名

2000年12月 6日

住所変更

大阪府大阪市中央区高麗橋4丁目1番1号
株式会社日本触媒

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☒ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☒ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☒ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKewed/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.